

PCT

世界知的所有権機関  
国際事務局  
特許協力条約に基づいて公開された国際出願



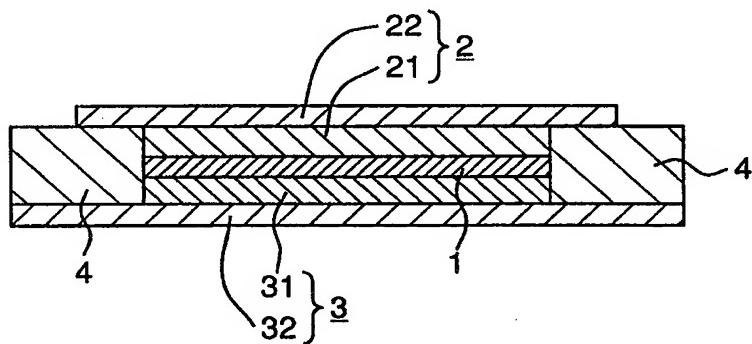
(51) 国際特許分類6 <b>H01M 10/40, 4/02</b>	A1	(11) 国際公開番号 <b>WO99/28986</b>
		(43) 国際公開日 1999年6月10日(10.06.99)
(21) 国際出願番号 PCT/JP98/05239		(81) 指定国 JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(22) 国際出願日 1998年11月20日(20.11.98)		添付公開書類 国際調査報告書
(30) 優先権データ 特願平9/325881 1997年11月27日(27.11.97) JP 特願平9/325882 1997年11月27日(27.11.97) JP		
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 株式会社 ユアサ コーポレーション (YUASA CORPORATION)[JP/JP] 〒569-0065 大阪府高槻市城西町6番6号 Osaka, (JP)		
(72) 発明者 ; および		
(75) 発明者／出願人 (米国についてのみ) 中川裕江(NAKAGAWA, Hiroe)[JP/JP] 落合誠二郎(OCHIAI, Sejiro)[JP/JP] 井土秀一(IZUCHI, Syuichi)[JP/JP] 〒569-0065 大阪府高槻市城西町6番6号		
株式会社 ユアサ コーポレーション内 Osaka, (JP)		
(74) 代理人 弁理士 青山 蔦, 外(AOYAMA, Tamotsu et al.) 〒540-0001 大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号 IMPビル 青山特許事務所 Osaka, (JP)		

(54)Title: THIN LITHIUM SECONDARY CELL

(54)発明の名称 薄形リチウム二次電池

(57) Abstract

A thin lithium secondary cell containing an electrolyte having a prescribed structure in at least one of the positive electrode (2), negative electrode (3) and separator (1) thereof, characterized in that the electrolyte having a prescribed structure is constituted essentially of an electrolytic solution and an organic polymer and that the organic polymer is one which is prepared by polymerizing an organic monomer having a polymerizable functional group at the end and which comprises first and second chemical structures, the first structure being either ethylene oxide structure or propylene oxide structure or both, and the second structure being at least one member selected from among alkyl structures, fluoroalkyl structures, benzene skeleton, ether groups and ester groups.



## (57)要約

薄形リチウム二次電池において、正極（2）、負極（3）、及びセパレータ

（1）の内の少なくとも一つが所定構造の電解質を含んでおり、上記所定構造の電解質は、電解液及び有機ポリマーによって構成されており、上記有機ポリマーが、分子鎖末端に重合性官能基を有する有機モノマーを重合してなるものであり、上記有機ポリマーが、その分子中に、第1の化学構造と第2の化学構造とを含んでおり、第1の化学構造は、エチレンオキサイド構造及びプロピレンオキサイド構造の内の少なくとも一方であり、第2の化学構造は、アルキル構造、フルオロアルキル構造、ベンゼン骨格、エーテル基、及びエステル基の内から選択される少なくとも1種であることを特徴とする。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	ES スペイン	LI リヒテンシュタイン	SG シンガポール
AL アルバニア	FI フィンランド	LK スリ・ランカ	SI スロヴェニア
AM アルメニア	FR フランス	LR リベリア	SK スロヴァキア
AT オーストリア	GA ガボン	LS レソト	SL シエラ・レオネ
AU オーストラリア	GB 英国	LT リトアニア	SN セネガル
AZ アゼルバイジャン	GD グレナダ	LU ルクセンブルグ	SZ スワジランド
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE グルジア	LV ラトヴィア	TD チャード
BB バルバドス	GH ガーナ	MC モナコ	TG トーゴー
BE ベルギー	GM ガンビア	MD モルドバ	TJ タジキスタン
BF ブルガリア・ファソ	GN ギニア	MG マダガスカル	TM トルクメニスタン
BG ブルガリア	GW ギニア・ビサオ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR トルコ
BJ ベナン	GR ギリシャ	共和国	TT トリニダッド・トバゴ
BR ブラジル	HR クロアチア	ML マリ	UA ウクライナ
BY ベラルーシ	HU ハンガリー	MN モンゴル	UG ウガンダ
CA カナダ	ID インドネシア	MR モーリタニア	US 米国
CF 中央アフリカ	IE アイルランド	MW マラウイ	UZ ウズベキスタン
CG コンゴー	IL イスラエル	MX メキシコ	VN ヴィエトナム
CH スイス	IN インド	NE ニジェール	YU ユーゴスラビア
CI コートジボアール	IS アイスランド	NL オランダ	ZA 南アフリカ共和国
CM カメルーン	IT イタリア	NO ノルウェー	ZW ジンバブエ
CN 中国	JP 日本	NZ ニュージーランド	
CU キューバ	KE ケニア	PL ポーランド	
CY キプロス	KG キルギスタン	PT ポルトガル	
CZ チェコ	KP 北朝鮮	RO ルーマニア	
DE ドイツ	KR 韓国	RU ロシア	
DK デンマーク	KZ カザフスタン	SD スーダン	
EE エストニア	LC セントルシア	SE スウェーデン	

## 明細書

## 薄形リチウム二次電池

## 技術分野

本発明は、薄形リチウム二次電池に関するものであり、特に、電極又はセパレータに用いる電解質の改良に関するものである。

## 背景技術

近年、携帯電話、P H S、小型パーソナルコンピュータ等の携帯機器類については、エレクトロニクス技術の進展に伴って、小型化、軽量化が著しく進められている。そして、これらの携帯機器類に用いられる電源としての電池においても、小型化、軽量化が求められるようになってきている。

このような用途に期待できる電池の一つとしてリチウム電池が挙げられる。そして、既に実用化されているリチウム一次電池に加えて、リチウム二次電池の実用化、高容量化、及び長寿命化を図るための研究が進められている。

そのようなリチウム電池の主体は、液体電解質を用いた円筒形電池である。一方、リチウム一次電池においては、固体電解質を用い且つプリント技術を応用した製法によって、薄形電池も実用化されている。この技術を応用して、リチウム二次電池においても、薄形電池の実用化のための盛んな研究が行われている。

ところで、円筒形電池は、正極、負極、及びセパレータからなる極群を円筒形の電槽に挿入した後、液体電解液を注液するという方法で、作製される。これに対し、薄形リチウム二次電池は、電解液及び有機ポリマーによって構成された固体又はゲル状の電解質からなるセパレータを介して、正極と負極とを対向させるという方法で、作製される。そして、薄形リチウム二次電池においては、電解質を構成する有機ポリマー骨格を最適化することによって、電解質中のリチウム塩の解離及びリチウムイオンのイオン伝導度を保持して初期容量及びサイクル寿命を向上させるための研究が行われており、その有機ポリマー骨格の代表例としてポリエチレンオキサイド構造が知られている。しかし、ポリエチレンオキサイド構造を含んだ電解質を用いても、円筒形リチウム二次電池に匹敵する初期容量、ハイレート充放電性能、及びサイクル寿命を有する薄形リチウム二次電池を、未だに実用化できていない。

その原因としては、次の①～④が挙げられる。

①円筒形電池では、液体電解質を用いるので、電解質中のイオン種の自由度が大きい。それ故、円筒形電池では、電解質中のリチウムイオンのイオン伝導度を、電池として作動するのに充分なレベルに保持することが、容易である。これに対し、薄形リチウム二次電池では、固体又はゲル状の電解質を用いるので、電解質中のイオン種の自由度が小さく、液体電解質を用いた円筒形電池に比較して電解質中のリチウムイオンのイオン伝導度が極端に低い。それ故、薄形リチウム二次電池では、円筒形リチウム二次電池に匹敵する性能を得ることは困難である。

②有機ポリマー骨格の代表例であるポリエチレンオキサイド構造は、電解液に対する親和性が高く、且つ、リチウムイオンを拘束する性質を有している。それ故、ポリエチレンオキサイド構造を含んだ電解質は、液保持性に優れてはいるが、特にハイレート充放電時において活物質に対する電解液及びリチウムイオンの供給を不足させて容量低下を生じさせる。

③電解液に対する親和性が低い構造を有する有機ポリマーは、リチウムイオンの拘束性が低い。そのため、該ポリマーを含んだ電解質では、活物質に対するリチウムイオンの供給が容易である。しかし、該ポリマーを含んだ電解質は、液保持性が悪く、電池系外への電解液の漏出を防止できず、電池系内の電解液を不足させて容量低下を発生させる原因となるため、単独で電解質として用いるのは困難である。

④円筒形電池では、極群を加圧することによって電解液の膨潤による活物質の電子的な孤立を抑制することが、容易である。これに対し、薄形電池では、正極と負極とを固体又はゲル状の電解質を介して対向させているので、電極を加圧することが困難である。

一方、従来から、薄形リチウム二次電池では、正極及び負極に混入させる結着剤を調製することによって、活物質の電子伝導性及びイオン伝導性を保持してサイクル寿命を向上させるための研究が行われている。

結着剤の第1の例としては、ポリ四フッ化エチレン、ポリフッ化ビニリデン等のフッ素系ポリマーが用いられている。この結着剤を用いた正極は、次のように作製される。即ち、結着剤を揮発性溶媒に溶解し、正極活物質、導電剤、及び電

解質とともに混合して正極合剤を得、これを正極集電体に塗布した後、揮発性溶媒を蒸発させる。なお、負極についても同様である。

5 結着剤の第2の例としては、分子鎖末端に重合性官能基を有する有機モノマー、例えばポリエチレンオキサイドジアクリレート等が、用いられている。この結着剤を用いた正極は、次のように作製される。即ち、結着剤を電解液に溶解し、正極活物質及び導電剤とともに混合して正極合剤を得、これを正極集電体に塗布した後、結着剤である有機モノマーを重合させる。この正極では、有機モノマーを重合させることによって生成する固体又はゲル状の電解質がそのまま結着剤としても機能している。なお、負極についても同様である。

10 しかし、上記第1の例の結着剤を用いた薄形リチウム二次電池では、次のような問題があった。即ち、電池性能を電池として作動するのに充分なレベルに保持するためには、揮発性溶媒を完全に除去することが不可欠であるが、その一方では、電解質に含有されている可塑剤等の蒸発を防止しなければならない。それ故、製造上において困難な問題があった。

15 上記第2の例の結着剤を用いた薄形リチウム二次電池では、次のような問題があつた。(i) 有機ポリマーの骨格を形成するポリエチレンオキサイド構造が、電解液に対する親和性が高く、且つ、リチウムイオンを拘束する性質を有している。そのため、ポリエチレンオキサイド構造を含んだ電解質は、液保持性に優れていますが、特にハイレート充放電時において活物質に対する電解液及びリチウムイオンの供給を不足させて容量低下を生じさせる。(ii) ポリエチレンオキサイド構造を含んだ電解質は、電解液に対する膨潤度が大きい。そのため、該電解質を含んだ電極では、初期充電時に電解液によって電極合剤が膨潤し、電極中の活物質が電子的に孤立する。従って、サイクル進行と共に急激な容量低下が発生する。(iii) 電解液に対する親和性が低い構造を有する有機ポリマーは、リチウムイオンの拘束性が低い。そのため、該ポリマーを含んだ電解質では、活物質に対するリチウムイオンの供給が容易である。しかし、該ポリマーを含んだ電解質は、液保持性が悪く、電池系外への電解液の漏出を防止できず、電池系内の電解液を不足させて容量低下を発生させる原因となるため、単独で電解質として用いるのは困難である。

## 発明の開示

本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、電極又はセパレータに用いる電解質におけるリチウムイオンのイオン伝導度を電池として作動するのに充分なレベルに保持でき、初期容量、ハイレート充放電性能、及びサイクル寿命がいずれも優れている、薄形リチウム二次電池を提供することを目的とする。

本発明は、セパレータを介して正極と負極とが対向している薄形リチウム二次電池において、正極、負極、及びセパレータの内の少なくとも一つが所定構造の電解質を含んでおり、上記所定構造の電解質は、電解液及び有機ポリマーによって構成されており、上記有機ポリマーが、分子鎖末端に重合性官能基を有する有機モノマーを重合してなるものであり、上記有機ポリマーが、その分子中に、第1の化学構造と第2の化学構造とを含んでおり、第1の化学構造は、エチレンオキサイド構造及びプロピレンオキサイド構造の内の少なくとも一方であり、第2の化学構造は、アルキル構造、フルオロアルキル構造、ベンゼン骨格、エーテル基、及びエステル基の内から選択される少なくとも1種であることを特徴としている。

上記「第1の化学構造」は電解液に対する親和性が高く、上記「第2の化学構造」は電解液に対する親和性が低い。そして、本発明では、電解質を構成する有機ポリマー中に、上記両化学構造を共存させているので、有機ポリマー中にて上記各化学構造がミクロに相分離し、電解質全体として、液保持性が保たれ且つリチウムイオンの移動を阻害しない状態が実現され、その結果、電解質において電池として作動するのに充分なレベルのイオン伝導度が得られる。従って、初期容量、ハイレート充放電性能、及びサイクル寿命がいずれも優れている薄形リチウム二次電池が得られる。

従って、本発明によれば、電極又はセパレータに用いる電解質のリチウムイオンのイオン伝導度を電池として作動するのに充分なレベルに保持でき、初期容量、ハイレート充放電性能、及びサイクル寿命がいずれも優れている、薄形リチウム二次電池を、得ることができる。

本発明においては、セパレータのみが上記所定構造の電解質を含んでいる場合、正極及び負極の少なくとも一方のみが上記所定構造の電解質を含んでいる場合が、

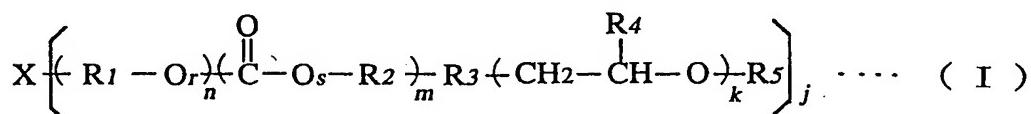
主として挙げられるが、正極又は負極とセパレータとが上記所定構造の電解質を含んでいる場合や、正極、負極、及びセパレータの全てが上記所定構造の電解質を含んでいる場合も、挙げられる。従って、上記所定構造の電解質を任意の構成部材に含ませることができるので、製造の作業性を向上でき、また、コストの低減を図ることができる。

5

上記有機モノマーとしては、(a) その分子中に、上記第1の化学構造と上記第2の化学構造とを含んだもの、(b) 上記第1の化学構造を含む有機モノマーと、上記第2の化学構造を含む有機モノマーとの混合物であるもの、(c) 式(I)で示される化合物、式(II)で示される化合物、及び式(III)で示される化合物の内の2種以上の混合物であるもの、が挙げられる。具体的には、上記(a)の有機モノマーとしては、式(I)で示される化合物が挙げられる。なお、式(I)～式(III)中のXはj価の連結基であり、例えば(IV)で示される構造が挙げられるが、これらに限定するものではない。従って、有機モノマーの選択の余地、ひいては本発明の利用可能性を増大できる。

10

15



X : j価の連結基

R<sub>1</sub> : -C<sub>p</sub>H<sub>2p</sub>-                                    p=0~10

R<sub>2</sub> : -C<sub>q</sub>H<sub>2q</sub>-                                    q=0~10

R<sub>3</sub> : -C<sub>t</sub>H<sub>2t</sub>-                                    t=0~10

R<sub>4</sub> : C<sub>v</sub>H<sub>2v+1</sub>                                    v=0~5

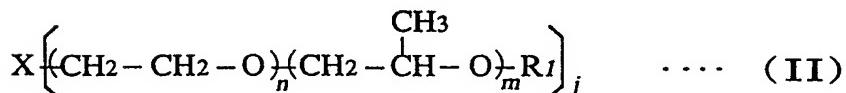
R<sub>5</sub> : CH<sub>2</sub>=CR<sub>6</sub>- $\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{C}}$ -O-                                    R<sub>6</sub> : C<sub>w</sub>H<sub>2w+1</sub>                            w=0~5

r, s : r=0のときs=1, r=1のときs=0

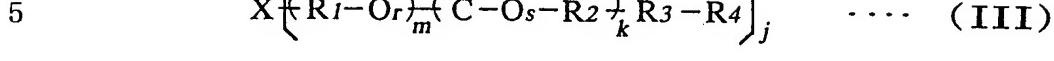
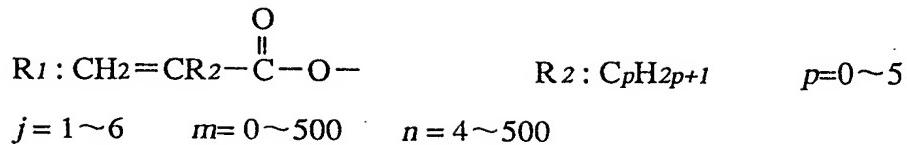
j=1~6      m=0~3      k=1~500      n=0~20

20

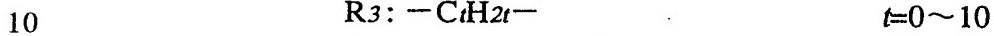
25



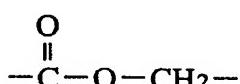
X : j価の連結基



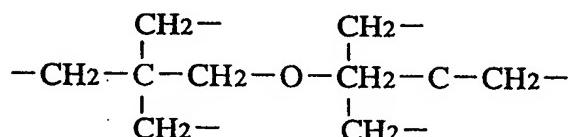
X :  $j$  価の連結基

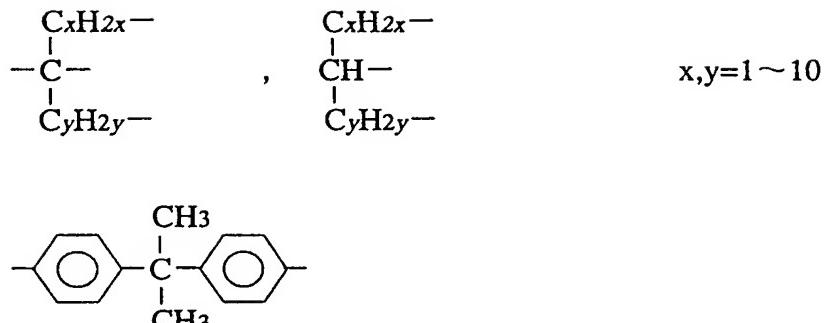


15 X ( $j$  価の連結基) の例  $\cdots$  (IV)



25





5

上記有機ポリマーは、その分子中に、上記第1の化学構造を75重量%以下の割合で含んでいるものが、好ましい。特に、25～60重量%であるのが好ましい。上記第1の化学構造が75重量%よりも多いと、有機ポリマー全体の性質が上記第1の化学構造の示す性質によって支配的となり、好ましくないからである。

10

上記有機ポリマーは、上記有機モノマーを電離性放射線の照射によって重合してなるものが好ましい。

## 図面の簡単な説明

図1は本発明の薄形リチウム二次電池の縦断面図である。図2は実施形態1の各電池の放電電流と放電容量との関係を示す図である。図3は実施形態1の各電池のサイクル数と放電容量との関係を示す図である。図4は実施形態2の各電池の放電電流と放電容量との関係を示す図である。図5は実施形態2の各電池のサイクル数と放電容量との関係を示す図である。

20

### (審施形態 1)

25

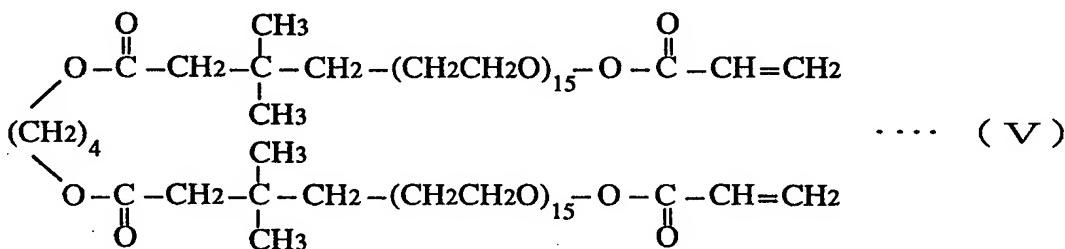
図1は本発明の薄形リチウム二次電池の縦断面図である。この電池では、セパレータ1を介して正極2と負極3とが対向している。正極2は正極合剤21がアルミ箔からなる正極集電体22に接合されて構成されており、負極3は負極合剤31が銅箔からなる負極集電体32に接合されて構成されている。正極合剤21、セパレータ1、及び負極合剤31からなる積層体の端部は接着剤4で封止されている。そして、本実施形態の電池では、セパレータ1を構成する電解質が改良されている。

正極合剤 21 は、正極活物質を主成分とし、電解液、導電剤、及び結着剤を含んでなるものである。正極活物質としてはコバルト酸リチウムを用いている。電

解液は1モル／LのLiBF<sub>4</sub>をγ-ブチロラクトンに溶解してなるものである。結着剤としてはポリフッ化ビニリデンを用いている。

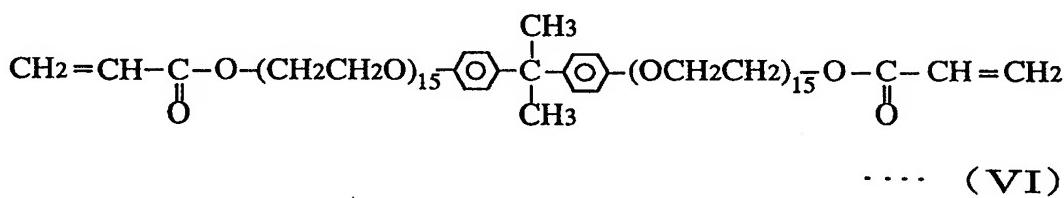
負極合剤31は、負極活物質を主成分とし、電解液及び結着剤を含んでなるものである。負極活物質としてはカーボンを用いている。電解液及び結着剤は、正極合剤21と同じである。

セパレータ1は電解質からなっており、該電解質は電解液及び有機ポリマーによって構成された固体又はゲル状のものである。有機ポリマーは、式(V)で示される有機モノマーを重合してなるものである。式(V)で示される有機モノマーは、分子鎖末端にアクリル基を有するアクリレートモノマーである。セパレータ1は、電解液と式(V)の有機モノマーとを混合し、該混合物を正極合剤21上に塗布し、電子線を照射して有機モノマーを重合させることにより、形成される。

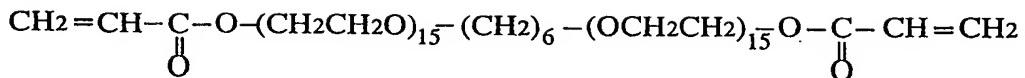


こうして作製された容量10mA hの薄形リチウム二次電池を本発明電池Aとした。

有機モノマーとして式(VI)で示される化合物を用い、その他は本発明電池Aの場合と同じにして、容量10mA hの薄形リチウム二次電池を作製し、これを本発明電池Bとした。

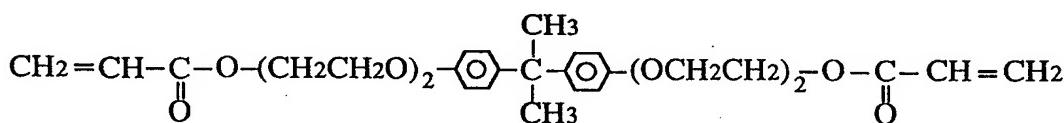


有機モノマーとして式(VII)で示される化合物を用い、その他は本発明電池Aの場合と同じにして、容量10mA hの薄形リチウム二次電池を作製し、これを本発明電池Cとした。



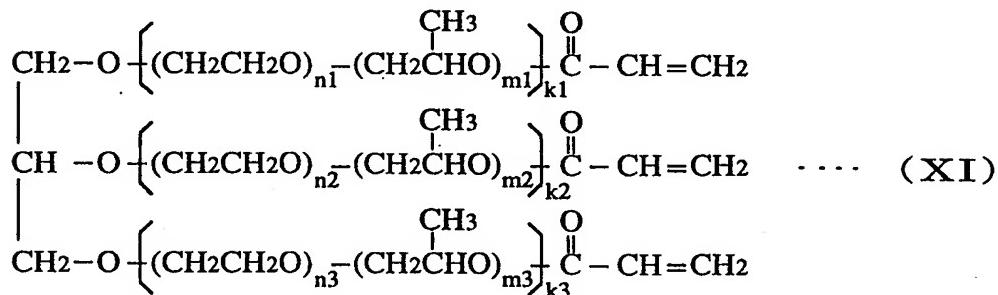
.... (VII)

有機モノマーとして式(VIII)で示される化合物及び式(XI)で示される化合物の  
2種類を混合して用い、その他は本発明電池Aの場合と同じにして、容量10mA  
hの薄形リチウム二次電池を作製し、これを本発明電池Dとした。なお、2種類  
の有機モノマーの混合比は、重量比で1:1とした。



10

.... (VIII)



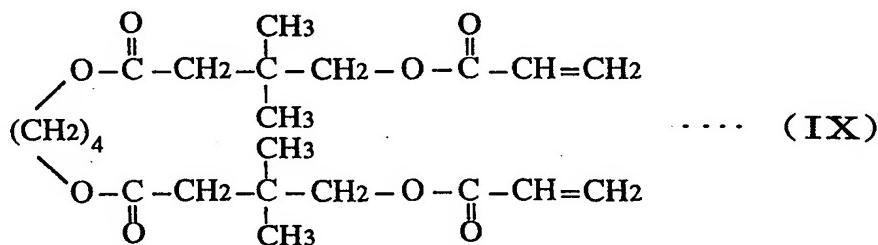
15

$n_1+m_1, n_2+m_2, n_3+m_3$ のそれぞれの平均値が35以上  
 $k_1=1 \sim 40, k_2=1 \sim 40, k_3=1 \sim 40$

20

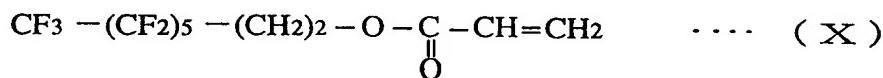
有機モノマーとして式(IX)で示される化合物及び式(XI)で示される化合物の2種類を混合して用い、その他は本発明電池Aの場合と同じにして、容量10mA hの薄形リチウム二次電池を作製し、これを本発明電池Eとした。なお、2種類の有機モノマーの混合比は、重量比で1:1とした。

25



有機モノマーとして式(X)で示される化合物及び式(XI)で示される化合物の2

種類を混合して用い、その他は本発明電池Aの場合と同じにして、容量10mA hの薄形リチウム二次電池を作製し、これを本発明電池Fとした。なお、2種類の有機モノマーの混合比は、重量比で1:1とした。



5

有機モノマーとして式(IX)で示される化合物を用い、その他は本発明電池Aの場合と同じにして、容量10mA hの薄形リチウム二次電池を作製し、これを比較電池Gとした。

有機モノマーとして式(XI)で示される化合物を用い、その他は本発明電池Aの場合と同じにして、容量10mA hの薄形リチウム二次電池を作製し、これを比較電池Hとした。

#### [イオン伝導度及び電解液浸出性]

本発明電池A～F及び比較電池G, Hでそれぞれ用いた電解質の20°Cにおけるイオン伝導度は、表1に示す通りである。なお、電解液についても示した。また、本発明電池A～F及び比較電池G, Hでそれぞれ用いた電解質の液保持性を評価して、その結果も表1に示した。その評価は、有機ポリマー形成後24時間放置した際の、有機ポリマーからの電解液の浸出の有無で判断した。

[表1]

電池	電解質のイオン伝導度 (S · cm <sup>-1</sup> )	電解液浸出性
A	3.5 × 10 <sup>-3</sup>	なし
B	2.8 × 10 <sup>-3</sup>	なし
C	3.6 × 10 <sup>-3</sup>	僅かにあり
D	3.4 × 10 <sup>-3</sup>	なし
E	3.0 × 10 <sup>-3</sup>	なし
F	3.3 × 10 <sup>-3</sup>	なし
G	3.0 × 10 <sup>-3</sup>	あり
H	2.8 × 10 <sup>-3</sup>	なし
電解液	7.3 × 10 <sup>-3</sup>	—

20

25

表1からわかるように、本発明電池A～Fでそれぞれ用いた電解質のイオン伝導度は、電池として作動するのに充分なレベルのものであった。

[放電電流と放電容量の関係]

本発明電池A～F及び比較電池G, Hについて、各種電流値で放電を行って、  
5 放電電流と放電容量との関係を求めた。その結果を図2に示す。なお、試験条件  
は、20°Cの温度下で1mA(0.1CmA相当)の電流で終止電圧4.2Vまで充電した後、各種電流値で終止電圧2.7Vまで放電した。

図2からわかるように、放電電流1mAでは、本発明電池A～F及び比較電池  
G, Hのいずれも、設計容量の約95～100%の放電容量が得られた。しかし、  
10 放電電流5mAでは、本発明電池A～Fでは設計容量の70～90%の放電容量  
が得られたが、比較電池Gでは設計容量の60%程度の放電容量しか得られず、  
比較電池Hでは設計容量の50%程度の放電容量しか得られなかつた。

この原因は、次のように考えられる。

比較電池Hでは、電解質中の有機ポリマーの分子内に「第1の化学構造」のみ  
15 が大量に含まれている。「第1の化学構造」とは、エチレンオキサイド構造及び  
プロピレンオキサイド構造の少なくとも一方である。そして、該構造は、電解液  
と親和性が高く、且つ、リチウムイオンを拘束する性質を有している。そのため、  
充放電中のリチウムイオンの移動度が低く、放電レートが高くなつた場合における  
正極活物質へのリチウムイオンの供給が十分ではなくなつてしまふ。従つて、  
20 活物質中のリチウムイオンが不足して、特にハイレート放電時の容量低下が発生  
する。また、比較電池Gでは、電解質中の有機ポリマーの分子内に「第2の化学  
構造」が含まれている。「第2の化学構造」とは、アルキル構造、フルオロアル  
キル構造、ベンゼン骨格、エーテル基、及びエステル基の内から選択される少な  
くとも1種である。そして、エーテル基やエステル基は、電解液との親和性が比  
較的低く、且つ、リチウムイオンを拘束する性質を比較的持たないものであり、  
25 アルキル構造、フルオロアルキル構造、及びベンゼン骨格(例えばビスフェノール  
構造)は、電解液との親和性が更に低く、且つ、リチウムイオンを拘束する性  
質を持たないものである。ここでは、エステル基及びアルキル構造が含まれてい  
る。そのため、リチウムイオンの移動度は高いが、液保持性が悪い。従つて、電

池系内の電解液が不足して、特にハイレート放電時の容量低下が発生する。

これに対し、本発明電池A～Fでは、電解質中の有機ポリマーの分子内に、「第1の化学構造」だけでなく「第2の化学構造」も含まれている。そのため、充放電中のリチウムイオンの移動度が比較的高く、放電レートが高くなつた場合における正極活物質へのリチウムイオンの供給が十分に行われる。従つて、活物質中のリチウムイオンが不足することではなく、容量低下は発生しない。

#### [サイクル数と放電容量の関係]

本発明電池A～F及び比較電池G, Hについて、充放電サイクル試験を行い、サイクル数と放電容量との関係を求めた。その結果を図3に示す。なお、試験条件は、20°Cの温度下で1mAの電流で終止電圧4.2Vまで充電した後、1mAの電流で終止電圧2.7Vまで放電した。

図3からわかるように、本発明電池A～Fでは、充放電初期から設計容量の約100%の放電容量が得られ、更に、200サイクル経過後でも、若干の容量低下が見られるものの、設計容量の75%以上の放電容量が保持された。即ち、本発明電池A～Fは電池として良好に作動することがわかる。一方、比較電池G, Hでは、充放電初期に設計容量の約95～100%の放電容量が得られた。しかし、比較電池Gでは、サイクルの経過に伴つて急激に容量が低下し、20サイクル目には設計容量の50%を下回った。また、比較電池Hでは、サイクルの経過に伴つて徐々に容量が低下し、100サイクル目には設計容量の50%を下回つた。

この原因は、次のように考えられる。

比較電池Gでは、電解質中の有機ポリマーの分子内に「第2の化学構造」であるエステル基及びアルキル構造が含まれているので、液保持性が悪い。そのため、電池系外へ電解液が漏れ出し、電池系内の電解液が不足して、急激に容量低下が発生する。また、比較電池Hでは、電解質中の有機ポリマーの分子内に「第1の化学構造」のみが大量に含まれているので、電解質の電解液に対する膨潤度が大きい。そのため、充放電時のリチウムイオンの移動による電解液の移動が起こる際に、電解質が徐々に電解液を拘束して膨潤し、両電極の活物質層から電解液が奪われる。従つて、サイクルの進行に伴つて活物質中の電解液が不足して容量低

下が発生する。

これに対し、本発明電池A～Fでは、電解質中の有機ポリマーの分子内に、「第1の化学構造」だけでなく「第2の化学構造」も含まれているため、電解液に対する膨潤度が比較的小さい。そのため、充放電時のリチウムイオンの移動による電解液の移動が起こっても、電解質が電解液を拘束しないので、サイクル進行後も活物質中に十分な電解液が保持される。従って、サイクル進行による容量低下が抑制される。

[有機モノマーの混合比とイオン伝導度・電解液浸出性]

本発明電池Dで用いた2種類の有機モノマー（式(VIII)及び式(XI)）の混合比を各種設定し、その他は本発明電池Dと同じとして、薄形リチウム二次電池を作製した。そして、各電池について、20℃におけるイオン伝導度を求めるとともに液保持性を表1の場合と同様に評価した。その結果を表2に示す。

[表2]

混合比（重量比）		電解質のイオン伝導度 (S · cm <sup>-1</sup> )	電解液浸出性
式(VIII)	式(XI)		
100	0	3. 2 × 10 <sup>-3</sup>	あり
90	10	3. 3 × 10 <sup>-3</sup>	あり
80	20	3. 2 × 10 <sup>-3</sup>	僅かにあり
75	25	3. 0 × 10 <sup>-3</sup>	僅かにあり
50	50	3. 4 × 10 <sup>-3</sup>	なし
40	60	3. 3 × 10 <sup>-3</sup>	なし
25	75	3. 0 × 10 <sup>-3</sup>	なし
10	90	2. 6 × 10 <sup>-3</sup>	なし
0	100	2. 8 × 10 <sup>-3</sup>	なし

表2からわかるように、「第1の化学構造」のみを含む式(XI)で示される有機モノマーの混合量が75重量%以下、特に60重量%以下であると、リチウムイオンの移動度が向上する。一方、該混合量が25重量%より少ないと、電解液の

液保持性が少し悪くなる。従って、電解液との親和性が高い「第1の化学構造」の、有機ポリマー中における含有量は、75重量%以下であること、特に25重量%以上60重量%以下であること、が好ましい。

(実施形態2)

5 本実施形態の電池では、正極2及び負極3に含まれる電解質が改良されている。その他の基本的構成は、実施形態1と同じであり、図1に示す通りである。

正極合剤21は、正極活物質を主成分とし、電解液、導電剤、及び結着剤を含んでなるものである。正極活物質、電解液、及び導電剤は実施形態1と同じである。そして、結着剤として、式(VI)で示される有機モノマーを重合してなる有機10 ポリマーを用いている。式(VI)で示される有機モノマーは、分子鎖末端にアクリル基を有するアクリレートモノマーである。正極合剤21は、電解液と式(VI)で示される有機モノマーとの混合溶液をその他の正極合剤原料(正極活物質及び導電剤)と混合し、該混合物を正極集電体22上に塗布し、電子線を照射して有機モノマーを重合させることにより、形成される。従って、正極合剤21は、電解液及び有機ポリマーで構成された電解質を含んでいる。

15 負極合剤31は、負極活物質を主成分とし、電解液及び結着剤を含んでなるものである。負極活物質及び電解液は実施形態1と同じである。そして、結着剤は、正極合剤21と同じであり、式(VI)で示される有機モノマーを重合してなる有機ポリマーを用いている。従って、負極合剤31も、電解液及び有機ポリマーで構成された電解質を含んでいる。

20 セパレータ1は電解質からなっており、該電解質は電解液及び有機ポリマーによって構成された固体又はゲル状のものである。有機ポリマーは、式(XI)で示される有機モノマーを重合してなるものである。式(XI)で示される有機モノマーは、分子鎖末端にアクリル基を有するアクリレートモノマーである。セパレータ1は、電解液と式(XI)の有機モノマーとを混合し、該混合物を正極合剤21上に塗布し、電子線を照射して有機モノマーを重合させることにより、形成される。

25 こうして作製された容量10mA hの薄形リチウム二次電池を本発明電池Iとした。

正極合剤21及び負極合剤31において用いる有機モノマーとして、式(VIII)

で示される化合物及び式(XI)で示される化合物の2種類を混合して用い、その他は本発明電池Iの場合と同じにして、容量10mA hの薄形リチウム二次電池を作製し、これを本発明電池Jとした。なお、2種類の有機モノマーの混合比は、重量比で1:1とした。

5 正極合剤21において用いる有機モノマーとして、式(VIII)で示される化合物及び式(XI)で示される化合物の2種類を混合して用い、負極合剤31において用いる有機モノマーとして、式(VIII)で示される化合物のみを用い、その他は本発明電池Iの場合と同じにして、容量10mA hの薄形リチウム二次電池を作製し、これを本発明電池Kとした。なお、2種類の有機モノマーの混合比は、重量比で  
10 1:1とした。

正極合剤21において用いる有機モノマーとして、式(VIII)で示される化合物のみを用い、負極合剤31において用いる有機モノマーとして、式(VIII)で示される化合物及び式(XI)で示される化合物の2種類を混合して用い、その他は本発明電池Iの場合と同じにして、容量10mA hの薄形リチウム二次電池を作製し、これを本発明電池Lとした。なお、2種類の有機モノマーの混合比は、重量比で  
15 1:1とした。

正極合剤21及び負極合剤31において用いる有機モノマーとして、式(VIII)で示される化合物のみを用い、その他は本発明電池Iの場合と同じにして、容量10mA hの薄形リチウム二次電池を作製し、これを本発明電池Mとした。

20 正極合剤21及び負極合剤31において用いる有機モノマーとして、式(XI)で示される化合物のみを用い、その他は本発明電池Iの場合と同じにして、容量10mA hの薄形リチウム二次電池を作製し、これを比較電池Nとした。

正極合剤21及び負極合剤31において用いる有機モノマーとして、式(IX)で示される化合物のみを用い、その他は本発明電池Iの場合と同じにして、容量10mA hの薄形リチウム二次電池を作製し、これを比較電池Oとした。  
25

#### [イオン伝導度及び電解液浸出性]

本発明電池I～M及び比較電池N、Oにおいて正極及び負極でそれぞれ用いた電解質の20°Cにおけるイオン伝導度は、表3に示す通りである。また、本発明電池I～M及び比較電池N、Oでそれぞれ用いた電解質の液保持性を評価して、

その結果も表3に示した。その評価は、実施形態1と同様に行った。

[表3]

電池	電極	モノマー化合物	イオン伝導度 (S · cm <sup>-1</sup> )	電解液浸出性
I	正極	式(VI)	2. 8 × 10 <sup>-3</sup>	なし
	負極	式(VI)	2. 8 × 10 <sup>-3</sup>	なし
J	正極	式(VIII)、式(XI)	3. 4 × 10 <sup>-3</sup>	なし
	負極	式(VIII)、式(XI)	3. 4 × 10 <sup>-3</sup>	なし
K	正極	式(VIII)、式(XI)	3. 4 × 10 <sup>-3</sup>	なし
	負極	式(VIII)	3. 2 × 10 <sup>-3</sup>	あり
L	正極	式(VIII)	3. 2 × 10 <sup>-3</sup>	あり
	負極	式(VIII)、式(XI)	3. 4 × 10 <sup>-3</sup>	なし
M	正極	式(VIII)	3. 2 × 10 <sup>-3</sup>	あり
	負極	式(VIII)	3. 2 × 10 <sup>-3</sup>	あり
N	正極	式(XI)	2. 8 × 10 <sup>-3</sup>	なし
	負極	式(XI)	2. 8 × 10 <sup>-3</sup>	なし
O	正極	式(IX)	3. 0 × 10 <sup>-3</sup>	なし
	負極	式(IX)	3. 0 × 10 <sup>-3</sup>	なし
電解液	—	—	7. 3 × 10 <sup>-3</sup>	—

表3からわかるように、本発明電池I～Mの正極及び負極でそれぞれ用いた電解質のイオン伝導度は、電池として作動するのに充分なレベルのものであった。

#### [放電電流と放電容量の関係]

本発明電池I～M及び比較電池N, Oについて、各種電流値で放電を行って、放電電流と放電容量との関係を求めた。その結果を図4に示す。なお、試験条件は、20°Cの温度下で1mA(0.1CmA相当)の電流で終止電圧4.2Vまで充電した後、各種電流値で終止電圧2.7Vまで放電した。

図4からわかるように、放電電流1mAでは、本発明電池I～M及び比較電池

5

○のいずれも、設計容量の約 90 ~ 100 % の放電容量が得られたが、比較電池 N では設計容量の 20 % 程度の放電容量しか得られなかつた。また、放電電流 5 mA では、本発明電池 I ~ L では設計容量の 70 ~ 90 % の放電容量が得られたが、比較電池 N では放電容量が殆ど得られず、比較電池 O では設計容量の 60 % 程度の放電容量しか得られなかつた。

この原因は、次のように考えられる。

10

15

比較電池 N では、電極中の電解質を構成する有機ポリマーの分子内に「第 1 の化学構造」のみが大量に含まれている。「第 1 の化学構造」は実施形態 1 の場合と同じである。そして、該構造は、電解液と親和性が高く、且つ、リチウムイオンを拘束する性質を有している。そのため、電解液に対する電解質の膨潤度が大きく、初期充電時に電解液によって電極合剤が膨潤し、電極中の活物質が電子的に孤立する。更に、充放電中のリチウムイオンの移動度が低く、放電レートが高くなつた場合における正極活物質へのリチウムイオンの供給が十分ではなくなつてしまい、そのため、活物質中のリチウムイオンが不足して、特にハイレート放電時の容量低下が発生する。また、比較電池 O では、電極中の電解質を構成する有機ポリマーの分子内に「第 2 の化学構造」であるエステル基及びアルキル構造が含まれている。そのため、リチウムイオンの移動度は高いが、液保持性が悪い。従つて、電池系内の電解液が不足して、特にハイレート放電時の容量低下が発生する。

20

25

これに対し、本発明電池 I ~ L では、電極中の電解質を構成する有機ポリマーの分子内に、「第 1 の化学構造」だけでなく「第 2 の化学構造」も含まれている。「第 2 の化学構造」も実施形態 1 の場合と同じである。該構造の内、エーテル基やエステル基は、電解液との親和性が比較的低く、且つ、リチウムイオンを拘束する性質を比較的持たないものであり、アルキル構造、フルオロアルキル構造、及びベンゼン骨格（例えばビスフェノール構造）は、電解液との親和性が更に低く、且つ、リチウムイオンを拘束する性質を持たないものである。そのため、充放電中のリチウムイオンの移動度が比較的高く、放電レートが高くなつた場合における正極活物質へのリチウムイオンの供給が十分に行われる。従つて、活物質中のリチウムイオンが不足することはなく、容量低下は発生しない。なお、本発

明電池Mでは、放電電流5 mAで設計容量の50%程度の放電容量しか得られなかつた。この原因は次のように考えられる。即ち、本発明電池Mでは、電極中の電解質を構成する有機ポリマーの分子内に、電解液との親和性が低いビスフェノール構造（「第2の化学構造」）が含まれているので、ポリエチレンオキサイド構造（「第1の化学構造」）が少量含まれているものの、液保持性が悪い。そのため、電池系内の電解液が不足して、特にハイレート放電時の容量低下が発生する。

#### [サイクル数と放電容量の関係]

本発明電池I～M及び比較電池N, Oについて、充放電サイクル試験を行い、サイクル数と放電容量との関係を求めた。その結果を図5に示す。なお、試験条件は、20°Cの温度下で1 mAの電流で終止電圧4.2 Vまで充電した後、1 mAの電流で終止電圧2.7 Vまで放電した。

図5からわかるように、本発明電池I～Lでは、充放電初期から設計容量の略100%の放電容量が得られ、更に、200サイクル経過後でも、若干の容量低下が見られるものの、設計容量の75%以上の放電容量が保持された。即ち、本発明電池I～Lは電池として良好に作動することがわかる。しかし、比較電池Nでは、充放電初期に設計容量の20%程度の放電容量しか得られず、3サイクル目には設計容量の10%を下回った。また、比較電池Oでは、充放電初期に設計容量の略90～100%の放電容量が得られたが、サイクルの経過に伴って徐々に容量が低下し、50サイクル目には設計容量の50%を下回った。

この原因は、次のように考えられる。

比較電池Nでは、電極中の電解質を構成する有機ポリマーの分子内に「第1の化学構造」のみが大量に含まれているので、電解液に対する電解質の膨潤度が大きい。そのため、充放電時のリチウムイオンの移動による電解液の移動が起こる際に、電解質が徐々に電解液を拘束して膨潤し、更に活物質の膨張収縮のために電極合剤が膨潤する。従って、サイクルの進行に伴って急激な容量低下が発生する。また、比較電池Oでは、電極中の電解質を構成する有機ポリマーの分子内に「第2の化学構造」であるエステル基及びアルキル構造が含まれているので、リチウムイオンの移動度は高いものの、液保持性が悪い。そのため、電池系外へ電

解液が漏れ出し、電池系内の電解液が不足して、急激に容量低下が発生する。

これに対し、本発明電池I～Lでは、電極中の電解質を構成する有機ポリマーの分子内に、「第1の化学構造」だけでなく「第2の化学構造」も含まれているため、電解液に対する電解質の膨潤度が比較的小さい。そのため、充放電時のリチウムイオンの移動による電解液の移動が起こっても電解質が電解液を拘束することがなく、また、液保持性が適切に保たれるために電池系外への電解液の漏出が起こらない。従って、サイクル進行後も両電極の活物質中に十分な電解液が保持され、サイクル進行による容量低下が抑制される。なお、本発明電池Mでは、充放電初期に設計容量の約90～100%の放電容量が得られたが、サイクルの経過に伴って徐々に容量が低下し、100サイクル目には設計容量の50%を下回った。この原因は次のように考えられる。即ち、本発明電池Mでは、電極中の電解質を構成する有機ポリマーの分子内に、電解液との親和性が低いビスフェノール構造（「第2の化学構造」）が含まれているので、ポリエチレンオキサイド構造（「第1の化学構造」）が少量含まれているものの、液保持性が悪い。そのため、電池系外へ電解液が漏れ出し、電池系内の電解液が不足して、急激に容量低下が発生する。

#### [有機モノマーの混合比とイオン伝導度・電解液浸出性]

本発明電池Jの両電極で用いた2種類の有機モノマー（式(VIII)及び式(XI)）の混合比を各種設定し、その他は本発明電池Jと同じにして、薄形リチウム二次電池を作製した。そして、各電池について、20°Cにおけるイオン伝導度を求めるとともに液保持性を表3の場合と同様に評価した。その結果を表4に示す。

[表4]

混合比（重量比）		電解質のイオン伝導度 (S · cm <sup>-1</sup> )	電解液浸出性
式(VIII)	式(XI)		
100	0	3. 2 × 10 <sup>-3</sup>	あり
90	10	3. 3 × 10 <sup>-3</sup>	あり
80	20	3. 2 × 10 <sup>-3</sup>	僅かにあり
75	25	3. 0 × 10 <sup>-3</sup>	僅かにあり

5

50	50	$3.4 \times 10^{-3}$	なし
40	60	$3.3 \times 10^{-3}$	なし
25	75	$3.0 \times 10^{-3}$	なし
10	90	$2.6 \times 10^{-3}$	なし
0	100	$2.8 \times 10^{-3}$	なし

10

表4からわかるように、「第1の化学構造」のみを含む式(XI)で示される有機モノマーの混合量が75重量%以下、特に60重量%以下であると、リチウムイオンの移動度が向上する。一方、該混合量が25重量%より少ないと、電極における電解液の液保持性が少し悪くなる。従って、電解液との親和性が高い「第1の化学構造」の、有機ポリマー中における含有量は、75重量%以下であること、特に25重量%以上60重量%以下であること、が好ましい。

#### (別の実施形態)

(1) 本発明電池の電解質に含まれる有機ポリマーは「第1の化学構造」及び「第2の化学構造」を含んでおり、実施形態1、2では、「第1の化学構造」としてエチレンオキサイド構造のみを含む場合と、エチレンオキサイド構造とプロピレンオキサイド構造とを共に含む場合とを、挙げているが、プロピレンオキサイド構造のみを含む場合を挙げてもよい。その場合でも、同様の効果が得られる。但し、プロピレンオキサイド構造は、エチレンオキサイド構造に比して、電解液との親和性及びリチウムイオンの拘束性が共に低いので、「第1の化学構造」としては、式(XI)で示されるようなエチレンオキサイド構造とプロピレンオキサイド構造とを共に含む化合物を用いるのが好ましい。

(2) 実施形態1ではセパレータに含まれる電解質のみを、また、実施形態2では電極に含まれる電解質のみを、改良しているが、セパレータと一方の電極とに含まれる電解質を、更に、セパレータと両方の電極とに含まれる電解質を、改良してもよい。

#### 産業上の利用の可能性

本発明は、電極又はセパレータに用いる電解質におけるリチウムイオンのイオン伝導度を電池として作動するのに充分なレベルに保持でき、初期容量、ハイレ

ート充放電性能、及びサイクル寿命がいずれも優れている、薄形リチウム二次電池を、得ることができるので、電池業界において、産業上、大いに利用できるものである。

## 請求の範囲

1. セパレータを介して正極と負極とが対向している薄形リチウム二次電池において、

5 正極、負極、及びセパレータの内の少なくとも一つが所定構造の電解質を含んでおり、

上記所定構造の電解質は、電解液及び有機ポリマーによって構成されており、

10 上記有機ポリマーが、分子鎖末端に重合性官能基を有する有機モノマーを重合してなるものであり、

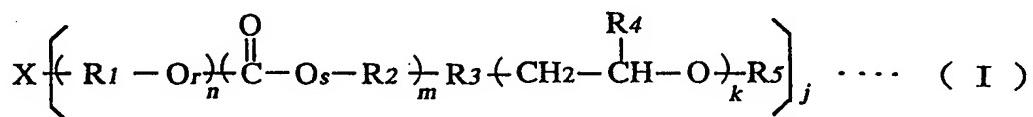
15 上記有機ポリマーが、その分子中に、第1の化学構造と第2の化学構造とを含んでおり、第1の化学構造は、エチレンオキサイド構造及びプロピレンオキサイド構造の内の少なくとも一方であり、第2の化学構造は、アルキル構造、フルオロアルキル構造、ベンゼン骨格、エーテル基、及びエステル基の内から選択される少なくとも1種であることを特徴とする。

20 2. セパレータのみが上記所定構造の電解質を含んでいる請求項1記載の薄形リチウム二次電池。

3. 正極及び負極の少なくとも一方のみが上記所定構造の電解質を含んでいる請求項1記載の薄形リチウム二次電池。

25 4. 上記有機モノマーが、その分子中に、上記第1の化学構造と上記第2の化学構造とを含んだものである請求項1記載の薄形リチウム二次電池。

5. 上記有機モノマーが、式(I)で示される化合物である請求項4記載の薄形リチウム二次電池。



25

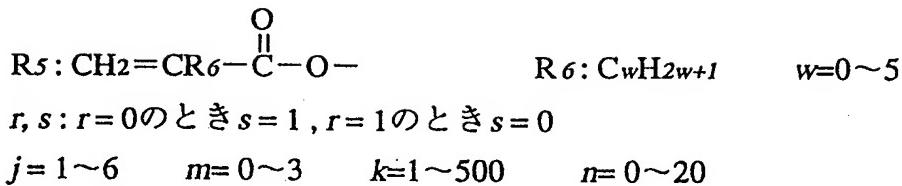
X: j値の連結基

R<sub>1</sub>: -C<sub>p</sub>H<sub>2p</sub>- p=0~10

R<sub>2</sub>: -C<sub>q</sub>H<sub>2q</sub>- q=0~10

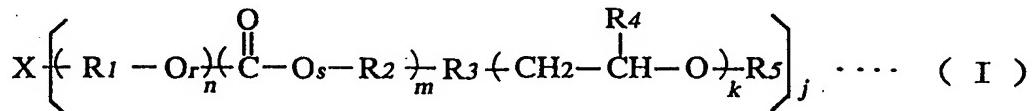
R<sub>3</sub>: -C<sub>t</sub>H<sub>2t</sub>- t=0~10

R<sub>4</sub>: C<sub>v</sub>H<sub>2v+1</sub> v=0~5

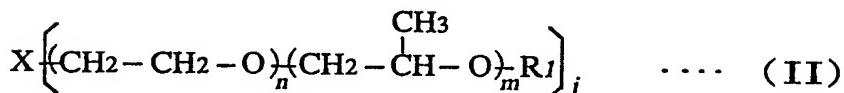
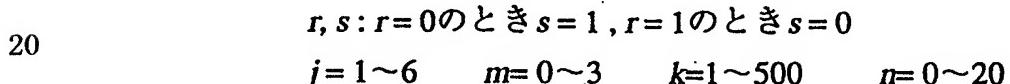
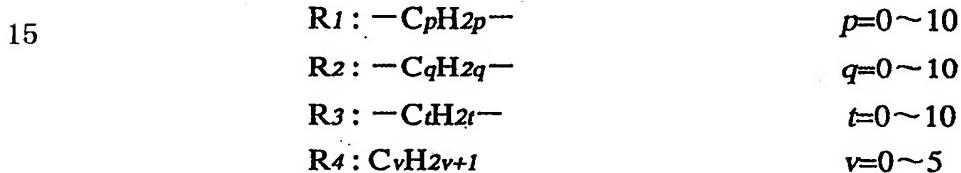


5 6. 上記有機モノマーが、上記第1の化学構造を含む有機モノマーと、上記第2の化学構造を含む有機モノマーとの混合物である請求項1記載の薄形リチウム二次電池。

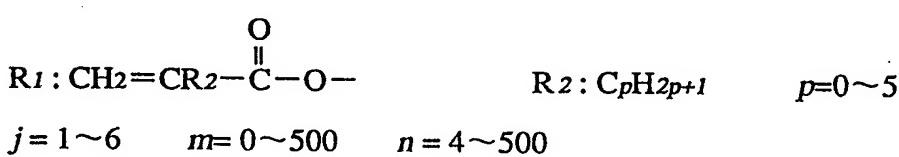
10 7. 上記有機モノマーが、式(I)で示される化合物、式(II)で示される化合物、及び式(III)で示される化合物の内の2種以上の混合物である請求項1記載の薄形リチウム二次電池。

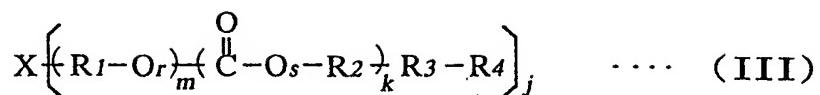


X : j価の連結基



25 X : j価の連結基





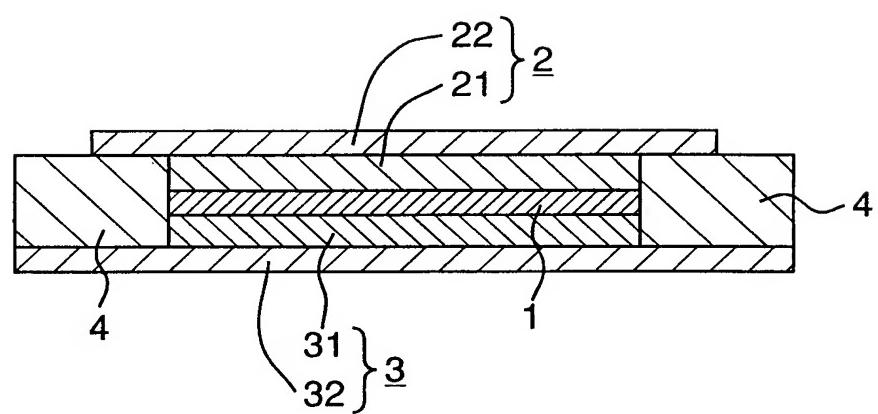
X : j価の連結基

5	$R_1: -C_pH_{2p}-$	$p=0 \sim 10$
	$R_2: -C_qH_{2q}-$	$q=0 \sim 10$
	$R_3: -C_tH_{2t}-$	$t=0 \sim 10$
	$R_4: CH_2 = CR_5 - \begin{array}{c} O \\    \\ C - O - \end{array}$	$R_5: C_vH_{2v+1} \quad v=0 \sim 5$
10	$r, s: r=0 \text{ のとき } s=1, r=1 \text{ のとき } s=0$ $j=1 \sim 6 \quad k=0 \sim 3 \quad m=0 \sim 20$	

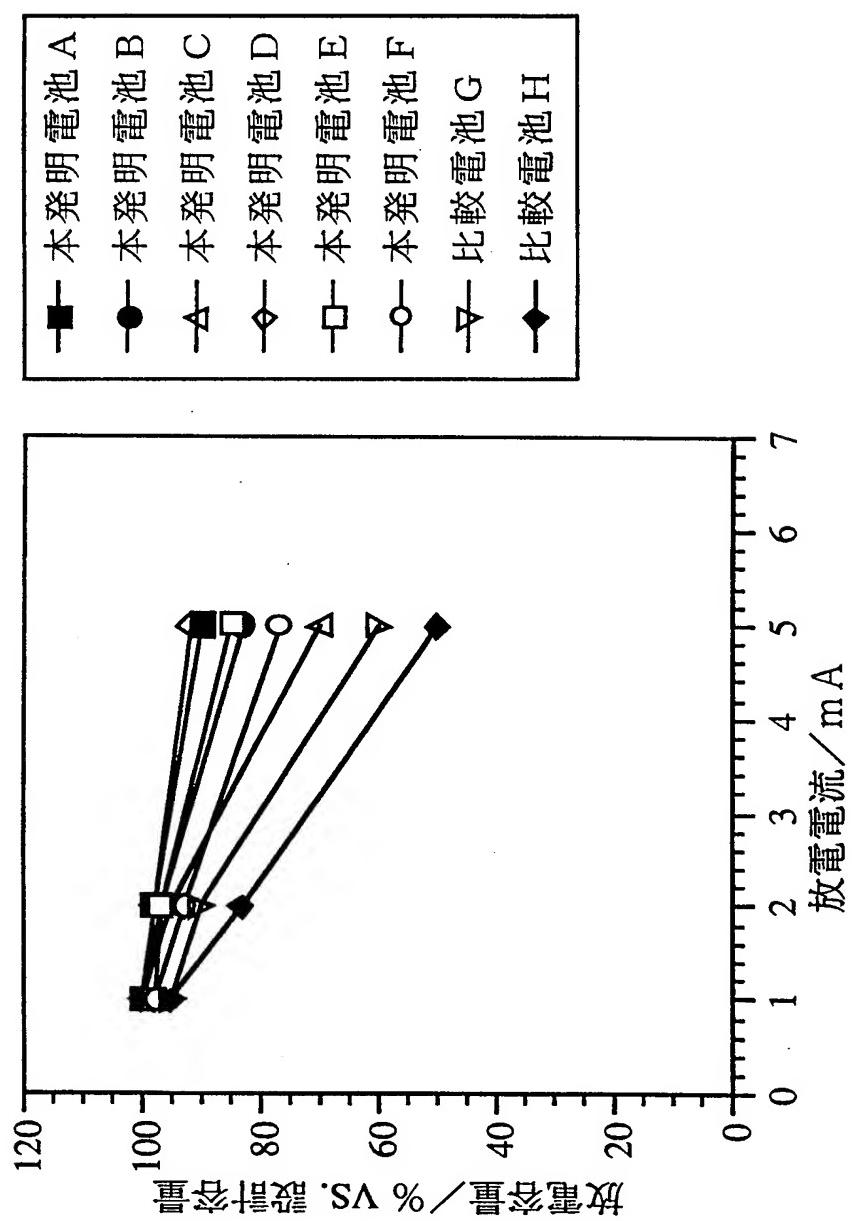
8. 上記有機ポリマーが、その分子中に、上記第1の化学構造を75重量%以下の割合で含んでいる請求項1記載の薄形リチウム二次電池。

9. 上記有機ポリマーが、上記有機モノマーを電離性放射線の照射によって重合してなるものである請求項1記載の薄形リチウム二次電池。

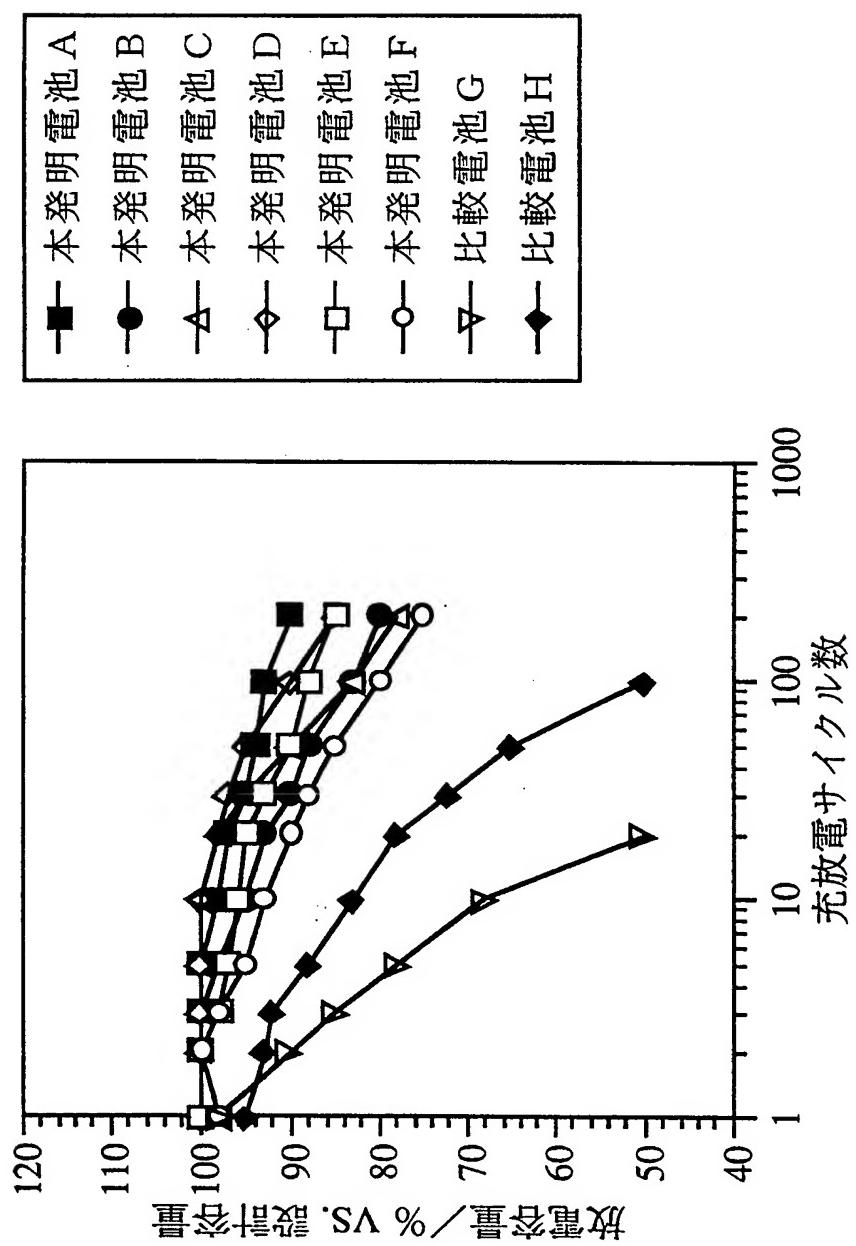
第 1 図



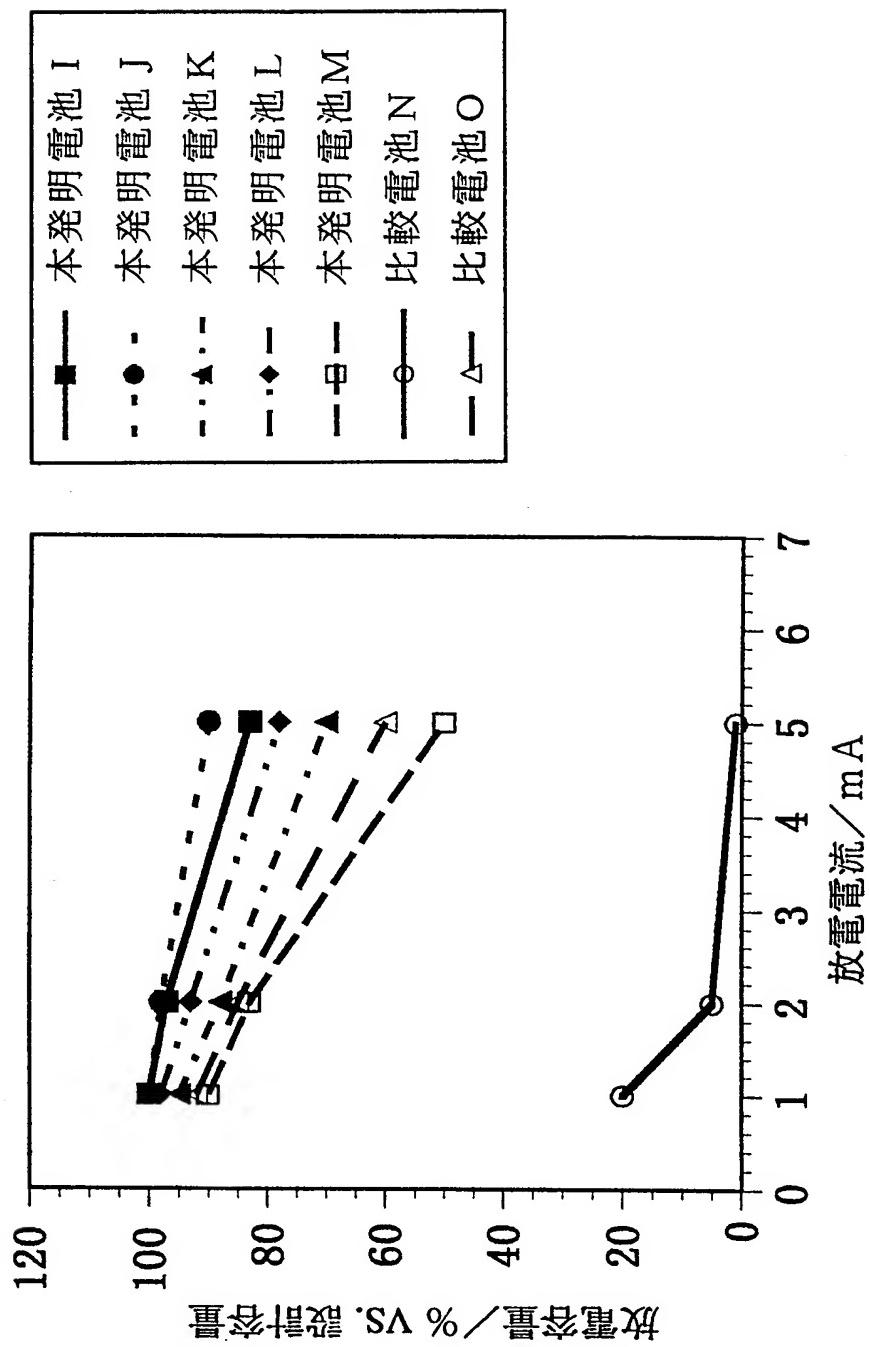
第二圖



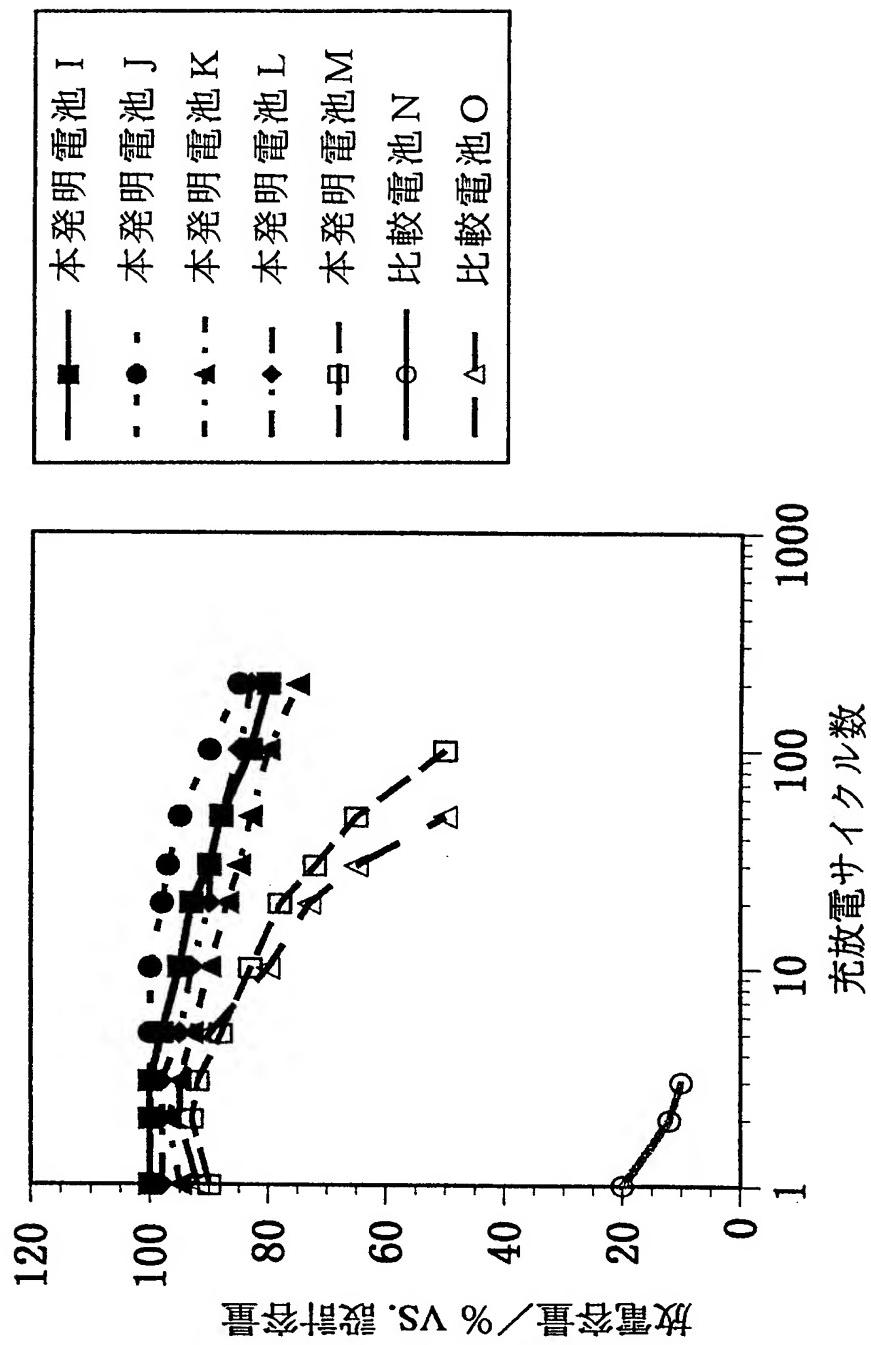
第3図



第4図



第5図



引用符号の説明

- 1 …セパレータ
- 2 …正極
- 3 …負極
- 4 …接着剤
- 2 1 …正極合剤
- 2 2 …正極集電体
- 3 1 …負極合剤
- 3 2 …負極集電体

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP98/05239

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
Int.Cl<sup>6</sup> H01M10/40, 4/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>6</sup> H01M10/40, 4/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
 Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1998  
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1998 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1998

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X, Y	JP, 9-25384, A (Ricoh Co., Ltd.), 28 January, 1997 (28. 01. 97) (Family: none)	1-9
X, Y	JP, 9-185962, A (Japan Energy Corp.), 15 July, 1997 (15. 07. 97) (Family: none)	1, 2, 4-9
X, Y	JP, 8-295711, A (Nippon Oil Co., Ltd.), 12 November, 1996 (12. 11. 96) (Family: none)	1, 2, 4-9
X, Y	JP, 5-178948, A (Yuasa Corp.), 20 July, 1993 (20. 07. 93) (Family: none)	1, 2, 4-9
X, Y	JP, 5-67475, A (Toshiba Battery Co., Ltd.), 19 March, 1993 (19. 03. 93) (Family: none)	1, 2, 4-9
X, Y	JP, 5-41247, A (Yuasa Corp.), 19 February, 1993 (19. 02. 93) & US, 5279910, A	1-9

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

- \* Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
16 February, 1999 (16. 02. 99)

Date of mailing of the international search report  
2 March, 1999 (02. 03. 99)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP98/05239

## C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X, Y	JP, 3-212416, A (Yuasa Battery Co., Ltd.), 18 September, 1991 (18. 09. 91) (Family: none)	1, 2, 4-9
X, Y	JP, 3-238704, A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 24 October, 1991 (24. 10. 91) (Family: none)	1, 2, 4-9
X, Y	JP, 3-84808, A (Yuasa Battery Co., Ltd.), 10 April, 1991 (10. 04. 91) (Family: none)	1, 2, 4-9
X, Y	JP, 63-193954, A (Hitachi Maxell,Ltd.), 11 August, 1988 (11. 08. 88) (Family: none)	1, 2, 4-9

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP98/05239

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))  
Int. C1° H01M 10/40, 4/02

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))  
Int. C1° H01M 10/40, 4/02

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-1998年
日本国登録実用新案公報	1994-1998年
日本国実用新案登録公報	1996-1998年

## 国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X、Y	JP, 9-25384, A (株式会社リコー), 28. 1月. 1997 (28. 01. 97), (ファミリーなし)	1-9
X、Y	JP, 9-185962, A (株式会社ジャパンエナジー), 15. 7月. 1997 (15. 07. 97), (ファミリーなし)	1、2、4-9
X、Y	JP, 8-295711, A (日本石油株式会社), 12. 11月. 1996 (12. 11. 96), (ファミリーなし)	1、2、4-9
X、Y	JP, 5-178948, A (株式会社ユアサコーポレーション), 20. 7月. 1993 (20. 07. 93), (ファミリーなし)	1、2、4-9

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16. 02. 99

国際調査報告の発送日

02.03.99

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号 100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

種村 慶樹 印

4K 7624

電話番号 03-3581-1101 内線 3434

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X, Y	J P, 5-67475, A (東芝電池株式会社), 19. 3月. 1 993 (19. 03. 93), (ファミリーなし)	1、2、 4-9
X, Y	J P, 5-41247, A (株式会社ユアサコードレーション), 19. 2月. 1993 (19. 02. 93) & US, 52799 10, A	1-9
X, Y	J P, 3-212416, A (湯浅電池株式会社), 18. 9月. 1991 (18. 09. 91), (ファミリーなし)	1、2、 4-9
X, Y	J P, 3-238704, A (東洋インキ製造株式会社), 24. 10月. 1991 (24. 10. 91), (ファミリーなし)	1、2、 4-9
X, Y	J P, 3-84808, A (湯浅電池株式会社), 10. 4月. 1 991 (10. 04. 91), (ファミリーなし)	1、2、 4-9
X, Y	J P, 63-193954, A (日立マクセル株式会社), 11. 8月. 1988 (11. 8. 88), (ファミリーなし)	1、2、 4-9